



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 100 18 918 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:
C 08 L 71/02
A 61 K 6/10
C 09 D 179/00
C 09 K 3/10
C 09 J 179/00

(21) Aktenzeichen: 100 18 918.0
(22) Anmeldetag: 17. 4. 2000
(43) Offenlegungstag: 15. 11. 2001

DE 100 18 918 A 1

(71) Anmelder:
3M ESPE AG, 82229 Seefeld, DE

(74) Vertreter:
Abitz & Partner, 81679 München

(72) Erfinder:
Eckhardt, Gunther, Dr., 82346 Andechs, DE; Wanek,
Erich, Dr., 86916 Kaufering, DE; Kuppermann,
Bernd, 82211 Herrsching, DE

(56) Entgegenhaltungen:
DE 197 53 461 A1
DE 197 53 456 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Katalysatorkomponente
(57) Die Erfindung betrifft Katalysatorkomponenten, enthal-
tend:
(A) mindestens eine Brönstedssäure,
(B) Wasser,
(C) mindestens eine antacid wirkende Verbindung,
(D) gegebenenfalls mindestens ein inertes Verdünns-
mittel,
(E) gegebenenfalls mindestens einen Modifikator,
wobei die Mischung aus einem Gewichtsteil der Katalysa-
torkomponente mit drei Gewichtsteilen Bisaziridinopoly-
ether mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von
3100, herstellbar aus einem Polyetherdiol, das Ethylen-
oxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 :
3,5 umfasst, innerhalb von 0,5 bis 20 Minuten zu einer fe-
sten Elastomer-Masse erstarrt, die nach 24 Stunden La-
gerzeit bei Raumtemperatur eine Shore A-Härte von min-
destens 20 gemäß DIN 53505 aufweist.

DE 100 18 918 A 1

DE 100 18 918 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft Zubereitungen auf der Grundlage von Aziridinopolyethern, die nach Mischung von zwei getrennt gelagerten Komponenten durch polymerbildende Reaktionen aushärten. Insbesondere beschreibt die Erfindung solche Zubereitungen, die sich durch eine gut einstellbare, relativ lange Verarbeitungszeit nach erfolgter Mischung sowie einen geringen Säuregrad der Katalysatorkomponente auszeichnen.
- [0002] Für die Verwendung von zweikomponentigen Zubereitungen auf der Grundlage von Aziridinogruppenhaltigen Verbindungen ist es wichtig, den Verlauf der Umsetzungsgrad-/Zeitkurve entsprechend den jeweiligen Anforderungen einzustellen zu können.
- 10 [0003] Den Verarbeiter interessieren an diesem Kurvenverlauf insbesondere zwei Kennwerte: die Verarbeitungszeit und die Zeit bis zur Erreichung der Weiterverarbeitbarkeit der aushärtenden Masse.
- [0004] Als Verarbeitungszeit wird hierbei der Zeitraum zwischen der vollständigen Vermischung der zwei Komponenten und der beginnenden Aushärtung der gemischten Zubereitung bei Raumtemperatur verstanden. Dieser Polymerisationsbeginn wird als der Zeitpunkt angesehen, bei dem eine gemischte zweikomponentige Zubereitung aus der plastischen 15 Phase in die elastische Phase übergeht und deutliche Veränderungen, wie Hautbildung, Fädenziehen und stark verringerte Fließfähigkeit zeigt.
- [0005] Die gemischte Zubereitung ist bis kurz vor diesem Zeitpunkt noch verarbeitbar und zeigt das erforderliche Anfließen an die jeweiligen Substrate.
- 20 [0006] Üblicherweise wünscht der Verarbeiter eine Verarbeitungszeit von etwa 0,5 bis 4 Minuten bei Raumtemperatur, um genügend Zeit zu haben, die gegebenenfalls mehrfache Platzierung und Dosierung der aushärtenden Masse und Korrekturmaßnahmen ausführen zu können. Hierbei erweist sich die Einstellung langer Verarbeitungszeiten als besonders schwierig.
- [0007] Die Forderung nach langen Verarbeitungszeiten ist meist verbunden mit dem Wunsch, die Weiterverarbeitbarkeit der aushärtenden Masse nach einem möglichst kurzen Zeitraum möglich zu machen.
- 25 [0008] Für einen besonders wichtigen Anwendungsfall der dentalen Abformung mit zweikomponentigen Zubereitungen auf der Grundlage von Aziridinogruppenhaltigen Verbindungen bedeutet das:
- [0009] Es sind Verarbeitungszeiten bei Raumtemperaturen von 2 bis 4 Minuten zu erreichen und die Weiterverarbeitbarkeit der Abformung in weniger als 7 Minuten nach Mischungsende zu gewährleisten. Als Weiterverarbeitung wird beispielsweise im Dentalbereich die Entnahme des ausgehärteten Abdrucks aus dem Mund des Patienten verstanden.
- 30 [0010] Dies darf nicht zu früh geschehen, da ansonsten durch die noch nicht fertig abgebundene Masse die Präzision des Abdrucks zerstört wird.
- [0011] Eine wichtige Forderung besteht weiterhin darin, dass die Rezepturänderungen, die die beschriebenen Kennzahlen des zeitlichen Abbindeverlaufs ermöglichen, keinen negativen Einfluss auf wichtige Eigenschaften der ausgehärteten elastischen Massen haben dürfen.
- 35 [0012] Die Einstellung des zeitlichen Abbindeverlaufs erfolgt bei zweikomponentigen Zubereitungen auf der Grundlage von Aziridinopolyethern durch das Initiierungssystem, d. h. durch Wechselwirkung von geeignet gewählten Startern und Verzögerern.
- [0013] Es ist seit langem bekannt, dass N-Alkylaziridinoverbindungen unter Einwirkung von sauer wirkenden Verbindungen aushärten können (H. Bestian, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), XII/1 (1958)).
- 40 [0014] Eine zusammenfassende Darstellung der für die Aushärtung von N-Alkylaziridinoverbindungen verwendeten Startersubstanzen ist in O. C. DERMER, G. E. HAM, "Ethylenimine and other Aziridines" Academic Press (1969) enthalten.
- [0015] Als prinzipiell geeignete Starter haben sich demnach eine große Anzahl von Verbindungsklassen und Verbindungen erwiesen.
- 45 [0016] Allerdings wird die Auswahl der tatsächlich einsetzbaren Starter für zahnmedizinische und zahntechnische Abformmassen durch eine Reihe zusätzlicher Anforderungen stark eingeschränkt. So dürfen während der Aushärtung keine unangenehm riechenden Verbindungen entstehen. Weiterhin sollten bei der Herstellung, Afüllung und Dosierung der Katalysatorkomponenten keine Korrosionserscheinungen an Metallteilen und produktberührenden Kunststoffteilen auftreten. Außerdem sollen selbst bei unsachgemäßer Lagerung sowie nicht bestimmungsgemäßer Verwendung der unvermischten Komponenten und insbesondere der Katalysatorkomponente keine Hautreizungen beim Praxispersonal oder beim Patienten auftreten.
- 50 [0017] Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung von Katalysatorkomponenten für zweikomponentige Zubereitungen auf der Grundlage von N-Alkylaziridinogruppen-haltigen Verbindungen, wobei diese Katalysatorkomponenten eine gut reproduzierbare Einstellung des Abbindeverlaufs und der resultierenden Eigenschaften gewährleisten sowie auch im ungemischten Zustand keine Reizung, Verätzung oder Korrosion bewirken.
- [0018] Die Aufgabe wird gelöst durch Katalysatorkomponenten, enthaltend:

- (A) mindestens eine Brönstedssäure,
(B) Wasser,
60 (C) mindestens eine antacid wirkende Verbindung,
(D) gegebenenfalls mindestens ein inertes Verdünnungsmittel,
(E) gegebenenfalls mindestens einen Modifikator,

wobei die Mischung aus einem Gewichtsteil der Katalysatorkomponente mit drei Gewichtsteilen Bisaziridinopolyether mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von 3100, herstellbar aus einem Polyetherdiol, das Ethylenoxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,5 umfasst, innerhalb von 0,5 bis 20 Minuten zu einer festen Elastomer-Masse erstarzt, die nach 24 Stunden Lagerzeit bei Raumtemperatur eine Shore A-Härte von mindestens 20 gemäß DIN 53505 aufweist.

DE 100 18 918 A 1

[0018] Die hier angegebenen Zeiten sind nicht als Verarbeitungszeit oder Zeitpunkt der Weiterverarbeitbarkeit im Sinne des vorher gesagten zu verstehen. Es handelt sich um die im Sinne eines Testsystems zu erreichenden Erstarrungszeiten.

[0019] Der als Testsubstanz für die Katalysatorkomponente verwendete Bisaziridinopolyether wird aus einem Polyetherdiol, das durch kationische Copolymerisation von Ethylenoxid und Tetrahydrofuran unter katalytischer Wirkung von Borfluorid-Etherat zugänglich ist, wobei durch die Reaktionsführung ein molares Einbauverhältnis von Ethylenoxid zu Tetrahydrofuran von 1 : 3,5 eingestellt wird, durch Umsetzung mit Crotonsäureanhydrid und nachfolgende Anlagerung von Ethylenimin, wie in US-3,453,242, Beispiel 13 dargelegt, synthetisiert.

[0020] Bevorzugt sind die Bestandteile der Katalysatorkomponenten wie folgt definiert:

- (A) 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer Brönstedssäure,
(B) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% Wasser,
(C) 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% mindestens einer antacid wirkenden Verbindung,
(D) 0 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 70 Gew.-% mindestens eines inerten Verdünnungsmittels,
(E) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Thixotropiemitteln, Fließverbesserern, polymeren Bindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen sowie die Polymerbildung verzögernden Verbindungen,

wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente bezogen sind.

[0021] Es ist überraschend, dass durch den Einsatz von antacid wirkenden Verbindungen in Brönstedssäure-haltigen Katalysatorkomponenten trotz des sehr stark reduzierten Säuregrades eine ausreichend schnelle Aushärtung der angemischten Zubereitung erreicht werden kann, und dass die Verarbeitungszeit dieser Zubereitungen im gewünschten Bereich über die Wasserkonzentration einstellbar ist.

[0022] Für den Einsatz als Säure gemäß Bestandteil (A) kommen eine große Anzahl von Verbindungsklassen und sauren Verbindungen in Betracht.

[0023] Prinzipiell sind sowohl organische als auch anorganische Säuren geeignet. Die Geschwindigkeit der Härtungsreaktion zeigt neben anderen Abhängigkeiten auch eine deutliche Abhängigkeit von der Säurestärke. So zeichnen sich sehr starke Säuren, wie Hexafluoroantimonsäure, Hexafluorophosphorsäure oder Tetrafluoroborsäure durch hohe Geschwindigkeiten der kationischen Polymerisation aus. Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten werden auch von Sulfonsäuren, wie 4-Toluolsulfonsäure, 4-Phenolsulfonsäure, 4-Brombenzolsulfonsäure, 4-Chlorbenzolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Naphthalin-2-sulfonsäure und Alkansulfonsäuren erreicht. Die Verwendung von Phosphonsäuren, wie Vinylphosphonsäure und Propylphosphonsäure ist ebenfalls möglich.

[0024] Der Einsatz von polymeren Säuren, wie Polyvinylphosphonsäure, Polyacrylsäure, Copolymersäuren, hergestellt aus Maleinsäureanhydrid mit anderen Monomeren ist ebenso möglich, wenn es gelingt, einen lagerstabilen Verteilungszustand dieser Polymeren in der Katalysatorkomponente zu erreichen.

[0025] Weiterhin können auch gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren, wie Propionsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Benzoësäure, Phenylsäure, Zitronensäure, Maleinsäure, Adipinsäure, o-Chlorbenzoësäure oder Umsetzungprodukte von mehrwertigen Alkoholen und Säureanhydriden, wie Maleinsäureanhydrid und Bernsteinäureanhydrid eingesetzt werden.

[0026] Die erfahrungsgemäßen Zubereitungen enthalten als Bestandteil (A) mindestens eine Säure; die Verwendung von mehreren Säuren ist möglich und kann zur Einstellung des Abbindeverlaufs zweckmäßig sein.

[0027] Das gemäß Bestandteil (B) verwendete Wasser kann entweder den Säuren zugesetzt oder zu einem späteren Zeitpunkt der Herstellung der Katalysatorkomponente der Zubereitung zugegeben werden.

[0028] Bevorzugt ist die Verwendung wasserhaltiger Säuren als Bestandteil (A), wobei die Konzentrationseinstellung auf den gewünschten Wert im Zuge der Herstellung einer Vorlösung realisiert werden kann.

[0029] Die Wassermenge ist von der Löslichkeit der Säuren in den weiteren Bestandteilen der Katalysatorkomponente, dem gewünschten Aushärteverlauf und weiterer Eigenschaften der Katalysatorkomponente und der ausgehärteten Abformmasse abhängig.

[0030] Zur Erzielung einer besseren Löslichkeit der Brönstedssäure in der Katalysatorkomponente ist es jedoch zweckmäßig, den größeren Teil des notwendigen Wassers der Katalysatorkomponente zuzugeben.

[0031] Als antacid wirkende Verbindungen im Sinne der Erfindung entsprechend Bestandteil (C) werden Oxide, Hydroxide, Carbonate, Carboxylate sowie auch andere Verbindungsklassen bestimmter Metalle verwendet, die säurcneutraлизierend wirken. So können beispielsweise die Oxide, Hydroxide, Carbonate und Carboxylate des Magnesiums und des Calciums eingesetzt werden. Mit Vorteil werden amphotere Verbindungen verwendet, die sich gegenüber stärkeren Säuren als Basen, gegenüber stärkeren Basen als Säuren verhalten. Dies können die Oxide, Hydroxide, Carbonate und Carboxylate der Elemente Aluminium, Beryllium, Chrom, Kupfer, Germanium, Mangan, Blei, Antimon, Zinn, Tellur, Titan und Zink sein. Die Verwendung von Aluminium- und Zinkverbindungen ist bevorzugt.

[0032] Mit besonderem Vorteil werden Zinkverbindungen, wie Zinkhydroxid, Zinkoxid, Zinkcarbonat oder Gemische aus diesen Verbindungen verwendet.

[0033] Das Verhältnis zwischen den Bestandteilen (A) und (C) kann in weiten Grenzen variiert werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, auf ein Säureäquivalent aus dem Bestandteil (A) 0,5 bis 2,0 Basenäquivalente aus dem Bestandteil (C) einzusetzen. Ein Verhältnis von einem Säureäquivalent zu 0,7 bis 1,2 Basenäquivalent ist besonders bevorzugt.

[0034] Als inertes Verdünnungsmittel entsprechend Bestandteil (D) können Polyetherpolyole, wie Polypropylenglycole oder Mischpolyetherole mit Tetrahydroluran- und/oder Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, Polyesterpolyole, wie Polycaprolactondiole und Polycaprolactontriole, Polycarbonatdiole, aliphatische Ester, Öle, Fette, Wachse, aliphatische Kohlenwasserstoffe, araliphatische Kohlenwasserstoffe sowie ein- oder mehrfunktionelle Ester von mehrwertigen Säuren, wie Phthalsäure oder Zitronensäure oder Ester oder Amide von Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren.

DE 100 18 918 A 1

ren verwendet werden.

- [0035] Der Katalysatorkomponente können als Bestandteil (E) Modifikatoren zugesetzt werden. Diese umfassen feinteilige Füllstoffe, wie Alumosilikat, Kieselsäuren, Quarzmehl, Wollastonit, Glimmermehl und Diatomeenerde sowie Farbstoffe und Pigmente, deren Zusatz eine bessere Beurteilung der Mischgüte ermöglicht und die Verwechslungsgefahr vermindert, Thixotropiemittel, wie feindisperse Kieselsäuren und andere das Fließverhalten beeinflussende Zusätze, wie polymere Eindicker, weiterhin oberflächenaktive Substanzen zur Einstellung des Anfließverhaltens sowie Geruchsstoffe und/oder Geschmacksstoffe.
- 5 [0036] Die notwendige Wasserkonzentration in der aushärtenden Zubereitung kann durch Versuche ermittelt werden, wobei zumindest ein Teil des notwendigen Wassers vor der Mischung auch in der Basiskomponente vorliegen kann.
- 10 [0037] Die geeigneten Konzentrationen an Wasser und antacid wirkenden Verbindungen sind über einen einfachen Test bestimmbar.
- 15 [0038] Die Basiskomponente kann nur aus Aziridinomonomeren bestehen, wie sie beispielsweise als Testsubstanz für die Katalysatorkomponente beschrieben sind.
- [0039] Zur Einstellung eines verbesserten Handlings und zur Erzielung der gewünschten Eigenschaftskombination der Elastomer-Masse kann die Basiskomponente enthalten:
- 20 (I) 5 bis 100 Gew.-% von mindestens einer N-Alkylaziridinoverbindung mit Aziridinoäquivalentmassen von 500 bis 25.000 g/Äquivalent,
(II) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines inerten Verdünnungsmittels,
(III) 0 bis 80 Gew.-% von Modifikatoren.
- [0040] Die beiden Komponenten werden getrennt gelagert und zur Verarbeitung in einem Verhältnis von Katalysatorkomponente zu Basiskomponente von 5 : 1 bis 1 : 20, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 10 miteinander vermischt.
- 25 [0041] Die Herstellung der erfundungsgemäßen Katalysatorkomponenten kann in unterschiedlicher Weise erfolgen.
- [0042] So kann die Brönstedäsäre zusammen mit Wasser bei 20°C bis 90°C, bevorzugt 50°C bis 70°C in einem Teil oder der Gesamtmenge des inerten Verdünnungsmittels gemäß Bestandteil (D) gelöst werden und vor oder nach der Einarbeitung von Füll- und Farbstoffen die antacid wirkende Verbindung als Pulver, als Paste oder als Suspension zugesetzt werden.
- 30 [0043] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorkomponentenherstellung wird aus den Bestandteilen (A), (B), (D) und (E) eine Paste hergestellt und danach die antacid wirkenden Verbindungen (C) zugegeben, wobei es besonders bevorzugt ist, die antacid wirkenden Verbindungen in Form einer Paste oder einer Suspension, die jeweils aus einem Teil des Verdünnungsmittels und den antacid wirkenden Verbindungen hergestellt wurde, zu verwenden.
- 35 [0044] Die erfundungsgemäßen Katalysatorkomponenten für zweikomponentige durch polymerbildende Reaktionen aushärtende Zubereitungen auf der Basis von N-Alkylaziridinoverbindungen können in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente für das Verkleben von Substraten, für das Abdichten, das Beschichten und das Vergießen eingesetzt werden.
- 40 [0045] Dabei kann die Dosierung der beiden Komponenten nach Sicht (Stranglängenvergleich), nach Gewicht, über vordosierte Packungseinheiten und nachfolgende Handanmischung, aus Doppelkammerkartuschen mit statischem Mischohr oder mittels Volumendosieranlagen mit nachgeschaltetem statischem oder dynamischem Mischer erfolgen.
- [0046] Zur Erzielung optimaler Ergebnisse ist eine hohe Mischgüte erforderlich. Dagegen ist die Toleranz des Mischungsverhältnisses im allgemeinen relativ groß und kann beispielsweise bei einem vorgegebenen Verhältnis von Katalysatorkomponente zu Basiskomponente von 1 : 5 den Bereich 0,8 bis 1,2 : 5 umfassen, ohne dass einsatzbeschränkende Eigenschaftsänderungen feststellbar sind.
- 45 [0047] Die erfundungsgemäßen Zubereitungen können mit Vorteil zur Abformung von Gegenständen oder Körperteilen eingesetzt werden, wobei mit den Zubereitungen gemäß der Erfindung auf Grund ihres hervorragenden Anfließverhaltens detailgetreue Abformungen erhalten werden.
- [0048] Mit besonderem Vorteil werden die Zubereitungen gemäß der Erfindung bei der zahnmedizinischen und zahntechnischen Abformung eingesetzt.
- 50 [0049] Bei der zahnmedizinischen Abformung erweist sich das gute Anfließverhalten an den feuchten Zahn und das feuchte Zahnfleisch sowie die Unempfindlichkeit der Präzision der Abformung gegenüber Speichel und Blut als großer Vorteil.
- [0050] Gegenstand der Erfindung sind auch Behältnisse und Mischvorrichtungen, enthaltend die aus den erfundungsgemäßen Zubereitungen hergestellten Massen, insbesondere Dentalmassen, wie Kartuschen, Beutel, Abformlöffel, statische und dynamische Mischer bzw. Mischgeräte.
- 55 [0051] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben.

Beispiele

- 60 [0052] Mit Hilfe von Laborknetern wurden die in Tabelle 1 beschriebenen Katalysatorkomponenten im 100 g-Maßstab hergestellt.
- [0053] Hierbei wurden die Säuren (A) in Wasser (B) gelöst, 70% des angegebenen Verdünnungsmittels (D) zugegeben und der Füllstoff (E) eingeknetet und dann die Suspension der antacid wirkenden Verbindungen (C) in 30% der angegebenen Verdünnungsmittelmenge (D) hinzugefügt.
- 65 [0054] Die Herstellung der Basiskomponente, deren Zusammensetzung in Tabelle 3 angegeben ist, erfolgte im 500 g-Maßstab.
- [0055] In Tabelle 4 sind die Mischungen zusammengestellt, die unter Verwendung der in Tabelle 1 beschriebenen Katalysatorkomponenten und der in Tabelle 3 beschriebenen Basiskomponente im jeweils angegebenen Gewichtsverhältnis untersucht wurden. Die Mischungen wurden durch Anspateln auf dem Mischblock innerhalb von 30 Sekunden zubereitet

DE 100 18 918 A 1

und zur Bestimmung der in Tabelle 4 zusammengestellten Eigenschaften eingesetzt.

[0056] Die Mundentnahmzeit konnte als Mittelwert von jeweils drei Abdrucknahmen an drei verschiedenen Probanden in Form eines vollständigen Oberkiefer-Abdruckes ermittelt werden.

[0057] Die Herstellung der Bisaziridinopolyether aus Polyetherdiolen, die durch Copolymerisation von Ethylenoxid und Tetrahydrofuran synthetisiert werden, ist prinzipiell in Beispiel 13 der US-3,453,242 beschrieben.

[0058] Der als Testsubstanz für die Katalysatorkomponente verwendete Bisaziridinopolyether wird aus einem Polyetherdiol, das durch kationische Copolymerisation von Ethylenoxid und Tetrahydrofuran unter katalytischer Wirkung von Borfluorid-Etherat zugänglich ist, wobei durch die Reaktionsführung ein molares Einbauverhältnis von Ethylenoxid zu Tetrahydrofuran von 1 : 3,5 eingestellt wird, durch Umsetzung mit Crotonsäureanhydrid und nachfolgende Anlagerung von Ethylenimin, wie in US-3,453,242, Beispiel 13 dargelegt, synthetisiert.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 1**Zusammensetzung der erfundungsgemäßen Katalysatorkomponenten**

Bestandteil	Gew.-%									
	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10
(A) – p-Toluolsulfinsäure-Monohydrat	10,1	9,9	10,0	6,7	4,1	6,0	8,9	9,8	8,3	7,3
– Tetrafluoroborsäure	—	—	—	1,2	2,7	—	—	—	—	—
– C ₁₅ -n-Alkansulfinsäure	—	—	—	—	—	3,2	1,0	—	—	0,2
(B) – Destilliertes Wasser	5,5	4,7	3,7	5,9	5,0	5,5	6,1	4,3	3,9	5,7
(C) – Zinkoxid	2,0	2,0	2,0	1,9	1,5	1,6	1,9	—	1,5	1,5
– Zinkcarbonat	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—
– Aluminiumhydroxid	—	—	—	—	—	—	—	1,3	0,2	—
(D) – Poly(propylene)glykol mit der Molmasse von 2100 g/Mol	—	—	—	31,0	—	29,3	46,0	—	20,7	10,3
– Poly(-ethylen,-propylen)glykol mit einer Molmasse von 3400 g/Mol	60,9	62,1	63,6	29,0	65,5	33,3	16,0	58,9	43,2	50,4
(E) – Diatomenerde	—	5,3	—	—	—	10,8	—	12,7	1,4	18,3
– Fällungskieselsäure, hydrophob, mittlere Teilchengröße: 10 µm	21,5	16,0	20,7	24,3	20,7	10,3	20,1	13,0	20,8	6,3

DE 100 18 918 A 1

Eignungstest

[0059] Je ein Gewichtsteil der in Tabelle 1 beschriebenen Katalysatorkomponenten K1 bis K10 wurden mit drei Gewichtsteilen der Testsubstanz: Bisaziridinopolyether mit einer Iminoäquivalentmasse von 3100 g/Äquivalent, hergestellt aus einem Polyetherdiol, das aus Ethylenoxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,5 besteht, vermischt. 5

[0060] Die Mischungen erstarrten bei 23°C in einem Zeitraum von drei bis fünf Minuten zu elastischen Massen, die nach einer Lagerzeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur eine nach DIN 53505 gemessene Shore A-Härte von 50 bis 70 aufwiesen. 10

[0061] Alle erfindungsgemäßen Katalysatorkomponenten hatten einen geringen Säuregrad entsprechend den in Tabelle 2 angegebenen pH-Werten, die mit einer üblichen Elektrode gemessen wurden, aus der während der Messung als Elektrolyt eine KCl-Lösung austrat. 15

[0062] Die erfindungsgemäßen Katalysatorkomponenten bewirkten keine Hautreizung. Eine Zerstörung von Verpackungskunststoffen, wie Polyamid, Polyoxymethylendiazetat oder Laminatfolie trat auch nach 3-monatiger Lagerung bei 50°C im Kontakt mit den erfindungsgemäßen Katalysatorkomponenten nicht ein. 20

Tabelle 2

Säuregrade der erfindungsgemäßen Katalysatorkomponenten, ermittelt als pH-Wert

Katalysatorkomponente gemäß Tabelle 1	pH-Wert
K1	4,6
K2	4,4
K3	4,2
K4	3,6
K5	3,2
K6	4,1
K7	4,5
K8	2,2
K9	3,7
K10	4,6

Vergleichsbeispiel

[0063] Es wurde eine Katalysatorkomponente folgender Zusammensetzung hergestellt.

Bestandteil	Gew.-%
p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat	9,9
Destilliertes Wasser	4,0
Fällungskieselsäure, hydrophob mittlere Teilchengröße: 10 µm	20,8
Poly(-ethylen, -propylen)glykol mit einer Molmasse von 3400 g/Mol	65,3

[0064] Die Katalysatorkomponente hatte einen sehr hohen Säuregrad (pH-Wert von 0), zeigte eine ätzende Wirkung auf der feuchten Haut und zerstörte Verpackungskunststoffe bei längerer Lagerung. 55

[0065] Außerdem konnten mit dieser Katalysatorkomponente keine Verarbeitungszeiten über 100 Sekunden erreicht werden, was jedoch für eine Reihe von Anwendungen notwendig ist. 60

DE 100 18 918 A 1

Tabelle 3

Zusammensetzung der Basiskomponente

Bestandteil	Gew.-%
Gemisch aus Bisaziridinopolyether mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von 3190, hergestellt aus einem Polyetherdiol, das aus Ethylenoxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,3 besteht, mit einem Gehalt an cyclischen oligomeren Polyethern von 0,2 %.	55,1
Dibenzyltoluol (Jarytherm DBT, Elf Atochem)	20,0
Hydrierter Rindertalg (Ewanol HY2, Unichema)	13,2
Diatomeenerde (Celatom MW 25, Chemag AG)	11,7

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4
Charakterisierung der hergestellten Mischungen der Katalysatorkomponenten mit der Basiskomponente gemäß Tabelle 2

	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9	K10	Beispiele-Nr.	
											1	2
Verwendete Katalysatorkomponente (gemäß Tabelle 1)												
Gewichtsverhältnis: Katalysatorkomponente zu Basiskomponente	1 : 5,2	1 : 4,9	1 : 5,0	1 : 6,0	1 : 5,1	1 : 5,0	1 : 4,5	1 : 5,0	1 : 4,0	1 : 5,3		

Tabelle 5
Verarbeitungsverhalten und erreichte Shore-A-Härteten der Zubereitungen gemäß den Beispielen 1 bis 10 (Tabelle 4)

Eigenschaft	Beispiele-Nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Verarbeitungszeit (23° C) Sekunden	160	175	190	140	120	170	150	130	170	175
Mundentnahmemezeit Sekunden	270	285	330	300	315	280	260	240	300	290
Shore-A-Härte nach 24 Stunden gemäß DIN 53505	62	63	59	60	58	59	64	65	61	63

[0066] Aus Tabelle 1 in Verbindung mit den Tabellen 4 und 5 ist ersichtlich, dass durch die Auswahl der antaciden Verbindungen, das molare Verhältnis der Säuren zu den antaciden Verbindungen und durch den Wassergehalt die gewünschte

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

DE 100 18 918 A 1

Verarbeitungszeit eingestellt werden kann. Dabei wird auch die Mundentnahmzeit verändert, liegt aber bei Verwendung der erfundungsgemäßen Katalysatorkomponenten in dem für Präzisionsabformungen üblichen Bereich.

- [0067] Alle Mischungen der erfundungsgemäßen Beispiele 1 bis 10 (Tabelle 4) erfüllten die Anforderungen an eine elas-tische Abformmasse hinsichtlich Reißfestigkeit, Reißdehnung, bleibende elastische Deformation nach DIN/EN 24823 und führten zu Formkörpern, die nach einer Lagerzeit bei Raumtemperatur von 24 Stunden eine Shore A-Härte (Tabelle 5) deutlich über 20 ergaben.
- [0068] Alle Mischungen der erfundungsgemäßen Beispiele 1 bis 10 (Tabelle 4) ergaben Abdrücke, die sich nach der Entnahme aus dem Mund nicht klebrig anfühlten und die sich durch eine augenscheinlich bestimmte sehr gute Zeichnungsschärfe auszeichnen.
- 10 [0069] Die Einzelkomponenten und auch die Mischungen zeigten keinen unangenehmen oder auffälligen Geruch.

Patentansprüche

1. Katalysatorkomponente, enthaltend:
 - (A) mindestens eine Brönsted-säure,
 - (B) Wasser,
 - (C) mindestens eine antacid wirkende Verbindung,
 - (D) gegebenenfalls mindestens ein inertes Verdünnungsmittel,
 - (E) gegebenenfalls mindestens einen Modifikator,
- 15 wobei die Mischung aus einem Gewichtsteil der Katalysatorkomponente mit drei Gewichtsteilen Bisaziridinopoly-ether mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von 3100, herstellbar aus einem Polyetherdiol, das Ethylenoxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,5 umfasst, innerhalb von 0,5 bis 20 Minuten zu einer festen Elastomer-Masse erstarrt, die nach 24 Stunden Lagerzeit bei Raumtemperatur eine Shore A-Härte von mindestens 20 gemäß DIN 53505 aufweist.
- 20 2. Katalysatorkomponente, insbesondere nach Anspruch 1, enthaltend:
 - (A) 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens einer Brönsted-säure,
 - (B) 0,1 bis 20 Gew.-% Wasser,
 - (C) 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens einer antacid wirkenden Verbindung,
 - (D) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines inerten Verdünnungsmittels,
 - (E) 0 bis 50 Gew.-% von Modifikatoren,
- 25 wohei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Katalysatorkomponente bezogen sind.
- 30 3. Katalysatorkomponente nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei pro Säureäquivalent der Brönsted-säure 0,5 bis 2,0 Basenäquivalente der antacid wirkenden Verbindung eingesetzt werden.
- 35 4. Katalysatorkomponente nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die antacid wirkenden Verbindungen gewählt sind aus: Oxide, Hydroxide, Carbonate und/oder Carboxylate der Elemente Aluminium, Beryllium, Chrom, Kupfer, Germanium, Mangan, Blei, Antimon, Zinn, Tellur, Titan und/oder Zink.
- 40 5. Katalysatorkomponente nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die antacid wirkende Verbindung Zinkoxid umfasst.
6. Katalysatorkomponente nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Gemische der antacid wirkenden Verbindungen verwendet werden.
- 45 7. Katalysatorkomponente nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Bestandteil (A) gewählt ist aus: Arylsulfonsäure und/oder Alkylsulfonsäure.
8. Katalysatorkomponente nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei Bestandteil (A) p-Toluolsulfonsäure umfasst.
9. Katalysatorkomponente nach einem der Ansprüche 4 oder 5 und 8, wobei Zinkoxid und p-Toluolsulfonsäure im Molverhältnis 1 : 1,5 bis 1 : 2,5 eingesetzt werden.
- 50 10. Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorkomponente nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Brönsted-säure zusammen mit Wasser bei 20°C bis 70°C in einem Teil des inerten Verdünnungsmittels gemäß Bestandteil (D) gelöst wird und zu der Lösung eine Suspension der antacid wirkenden Verbindungen zugegeben wird.
11. Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorkomponente nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei aus den Verbindungen gemäß den Bestandteilen (A), (B), (D) und (E) eine Paste hergestellt wird und danach die antacid wirkenden Verbindungen zugegeben werden.
- 55 12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Zugabe der antacid wirkenden Verbindungen in Form einer Paste oder einer Suspension erfolgt, die aus der antacid wirkenden Verbindung und einem Teil des inerten Verdünnungsmittels hergestellt wurde.
13. Verwendung der Katalysatorkomponente nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von härtbaren Zubereitungen zusammen mit einer Basiskomponente.
14. Härtbare Zubereitung, enthaltend eine Katalysatorkomponente nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und eine Basiskomponente.
- 60 15. Katalysatorkomponente nach vorhergehendem Anspruch, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen der als Bestandteil (A) der Katalysatorkomponente verwendeten Brönsted-säure und der N-Alkylaziridinogruppen-haltigen Verbindung der Basiskomponente so gewählt wird, dass ein Verhältnis von Säureäquivalent der Brönsted-säure zu Iminäquivalent der N-Alkylaziridinogruppen-haltigen Verbindung von 1 : 0,5 bis 1 : 5, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 3 und besonders bevorzugt von 1 : 1,2 bis 1 : 2,0 eingehalten wird.
- 65 16. Verwendung der härtbaren Zubereitung nach Anspruch 14 zum Verkleben, Abdichten, Beschichten, Eingießen von Substraten oder zum Abformen von Gegenständen oder Körperteilen, insbesondere zur dentalen Abformung.
17. Behältnis, enthaltend eine Katalysatorkomponente nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und gegebenenfalls eine Basispaste.

DE 100 18 918 A 1

18. Verwendung von antacid wirkenden Verbindungen, gewählt aus Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten und/oder Carboxylaten des Zinks und/oder Aluminiums in Katalysatorkomponenten zur Einstellung des Abbindeverlaufs von die Katalysatorkomponenten enthaltenden Zubereitungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -